C'd PCT/PTT 03 JUN 2005

PCT/JP03/15448

DISSINOL

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

02.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年12月 3日

出 願 番 号 Application Number: 特願2002-350574

[ST. 10/C]:

[JP2002-350574]

RECEIVED

0.5 MAR 2004

WIPO FUE

出 願 人
Applicant(s):

独立行政法人物質・材料研究機構

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月19日

今 井 康



【書類名】

特許願

【整理番号】

02-MS-127

【提出日】

平成14年12月 3日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

B01J 23/06

B23J 35/02

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

大橋 直樹

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

羽田 肇

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

坂口 勲

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

大垣 武

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市千現1-2-1独立行政法人物質・材料

研究機構内

【氏名】

片岡 研

【特許出願人】

【識別番号】 301023238

【氏名又は名称】 独立行政法人物質・材料研究機構

【代表者】 理事長 岸 輝雄

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】酸化亜鉛抵抗体及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛単結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を界面層として介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマス

【請求項2】 上記請求項1記載の酸化亜鉛抵抗体であって、当該抵抗体を構成する対向する酸化亜鉛単結晶中に、亜鉛に対して0.5モル%以上のコバルトが固溶していることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体。

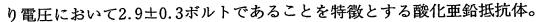
と硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体

【請求項3】 上記請求項1~2のいずれかに記載の酸化亜鉛抵抗体であって、当該抵抗体を構成する対向する酸化亜鉛単結晶中に、亜鉛に対して0.05モル%以上のマンガンが固溶していることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体。

【請求項4】 上記請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の酸化亜鉛抵抗体であって、 5×5 ミリで厚さ0.5ミリの酸化亜鉛単結晶を対向させて接合を形成するために使用する硼素とビスマスを主たる成分として含む酸化物界面層用のガラスが、酸化物重量パーセント換算で B_2O_3 が $37.0\sim22.7$ wt%、 Co_2O_3 が $3.8\sim1.9$ wt%、 MnO_2 が $5.7\sim1.6$ wt%、残りが酸化ビスマスとなる様に調製されたガラスであることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体。

【請求項 5 】 上記請求項 $1 \sim 4$ のいずれかに記載の酸化亜鉛抵抗体であって、酸化亜鉛バリスタの性能の指標とされる α 値において 2 0 以上の値を示すことを特徴とする酸化亜鉛抵抗体。

【請求項6】 上記請求項1~5のいずれかに記載の酸化亜鉛抵抗体であって、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)というひとつの基本構造に対して、酸化亜鉛バリスタの性能の指標とされる立ち上が



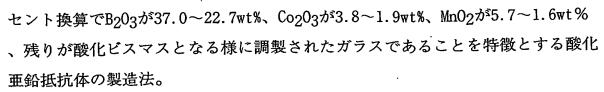
【請求項7】 上記請求項1~6のいずれかに記載の酸化亜鉛抵抗体であって、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素酸化物界面層)を n 層繰り返した後に、最後に酸化亜鉛単結晶を積層させ、その結果として(n+1)層の酸化亜鉛単結晶と、 n 層のビスマス・硼素酸化物界面層からなる酸化亜鉛抵抗体であって、酸化亜鉛バリスタの性能の指標とされる立ち上がり電圧において(2.9±0.3)nボルトであることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体。

【請求項8】 上記請求項1~6のいずれかに記載の(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を持つ酸化亜鉛抵抗体であって、その酸化亜鉛バリスタの性能の指標とされる立ち上がり電圧においてXボルトであることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体をn個用意し、このn個の抵抗体を直列に接続することによって、該直列接続体全体に於けるバリスタ特性の指標となる立ち上がり電圧が、nXボルトとなることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体接続体。

【請求項9】 ビスマスと硼素を含む酸化物を対向させた酸化亜鉛単結晶の間に配置して構成される(酸化亜鉛単結晶/ガラス相を構成する組成物/酸化亜鉛単結晶)というサンドイッチ構造に対して、ビスマスと硼素を含む該酸化物が溶融するに足る高温にて保持し急冷することで、酸化亜鉛単結晶対を酸化物界面層ガラス相を介在させて接合することを特徴とする上記請求項1~7のいずれかに記載の酸化亜鉛抵抗体を得るための酸化亜鉛抵抗体製造法。

【請求項10】 予め、酸化亜鉛単結晶を酸化コバルト塊と接触させ、酸化コバルト塊から酸化亜鉛単結晶へのコバルトの侵入が実現されるに足る高温で拡散反応を誘起させることにより、酸化コバルト塊から酸化亜鉛単結晶中にコバルトを拡散させ、0.5モル%以上のコバルト濃度になるように調製された酸化亜鉛単結晶を作製し、ここで得られたコバルト含有酸化亜鉛単結晶を上記請求項9に記載の酸化亜鉛抵抗体の製造に供することを特徴とする酸化亜鉛抵抗体製造法。

【請求項11】 上記請求項9~10のいずれかに記載の製造法であって、 5×5ミリで厚さ0.5ミリの酸化亜鉛単結晶を対向させて接合を形成するために使 用する硼素とビスマスを主たる成分として含む酸化物ガラスが、酸化物重量パー



【請求項12】 上記請求項9~11のいずれかに記載の製造法であって、 対向する鏡面研磨された平坦な酸化亜鉛単結晶の間に介在させるビスマス・硼素 を主成分とするガラスの量として、ガラス中に含まれるビスマスの量に換算して 、そのビスマスの量と対向する酸化亜鉛単結晶のモル比が1.2%となる様に調製す ることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体製造法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に回路をサージ電圧から保護するためのバリスタ素子の構造、および、その製造法に関する。

[0002]

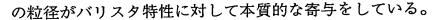
【従来の技術】

1. 一般的な酸化亜鉛バリスタ

一般的に酸化亜鉛バリスタは多結晶の酸化亜鉛磁器として提供される。すなわち、酸化亜鉛粉末、遷移金属酸化物粉末、ビスマス酸化物粉末等を混合し、高温で焼成することによって遷移金属が固溶した酸化亜鉛粒子の間に、ビスマス酸化物等が偏析した構造を有する多結晶体として製造されてきた(例えば、非特許文献1)。

[0003]

酸化亜鉛磁器に適当な添加物を加えることによって、酸化亜鉛磁器内に於ける個々の粒界が約3ボルトの立ち上がり電圧をもつ非線形な電流電圧特性を示す(例えば、非特許文献2)。そのため、バリスタ特性のうちの立ち上がり電圧は、一般に粒界数で規定され、図7に示すように、バリスタ素子の端面に付与された電極1A、1Bの間に存在する酸化亜鉛粒界数と各粒界が持つ非線形電流・電圧特性における立ち上がり電圧の積によってそのバリスタ素子全体としての素子としての立ち上がり電圧が規定される。従って、酸化亜鉛磁器中の酸化亜鉛粒子2



[0004]

磁器における粒径は添加物、焼成温度などによって支配され、また、一般には、統計的な分布をもっており、磁器の中に存在する粒子数、あるいは、個々の粒子の粒径を既定値に収めることは容易ではない。従って、酸化亜鉛バリスタ素子を焼成プロセスで作製するにあたり、特に、低電圧仕様のバリスタを作製するためには、単に磁器を焼成するという以外の技術が必要となる。例えば、30キロボルトの立ち上がり電圧を持つバリスタ素子では、3ボルトの立ち上がり電圧を持つだりスタ素子では、3ボルトの立ち上がり電圧を持つだリスタは、立ち上がり電圧3ボルトの粒界を2個、すなわち粒子を3個だけ含む磁器と言うことになる。すなわち、低電圧で立ち上がるバリスタを作製するには、粒界数の少ない磁器を作成するための何らかの工夫が必要となる。

[0005]

2. 積層バリスタ

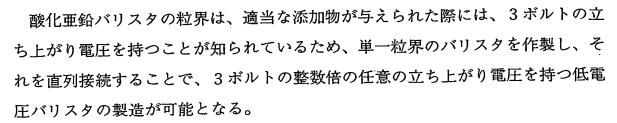
粒界数が少ない、すなわち、低電圧の立ち上がり電圧を持つバリスタを作製するための技術として、積層化がある(例えば、特許文献 1)。これは、磁器を焼成する際の成型体をシート状の成型体とし、図 8(A)に示すように、金属電極層と酸化亜鉛磁器層を交互に積層させることで実現されるものである。この金属層を介在させることによって、酸化亜鉛粒子同士の接触を妨げ、粒界数を減らすことで立ち上がり電圧の低いバリスタを実現する手法である。

[0006]

しかし、図8 (B) の拡大図に示すように、粒界1と粒界2は電流と直交する方向にあり、これらは、バリスタ特性に寄与するが、粒界3は電流と平行しており、バリスタ特性向上という視点では、不要な粒界と考えられる。さらに、電流パスP1では3個、電流パスP2では4個の粒界を横切って電流が運ばれることになり、それぞれのパスにおいて、バリスタ立ち上がり電圧が異なる。従って、バリスタ動作の低電圧化をはかるには、より厳密な粒界数の制御が必要となる。

[0007]

3. 単一粒界バリスタ



[0008]

ビスマスを含む酸化物結晶相を酸化亜鉛単結晶の間に介在させることによって、単一粒界のバリスタを試作したものが報告されている(非特許文献 3)。この方法によって高い非線形性をもった電流電圧特性が実現されている。しかし、ここでは、粒子間に介在している粒界層は結晶化しており、対向する酸化亜鉛単結晶同志の接合強度という点で問題が残される。後に、比較例で示すとおり、非特許文献 3 に示される様に、結晶性の粒界層を利用した方法で製造された単一粒界バリスタは、その機械的な接合強度に問題が残される。

[0009]

一方、単一粒界バリスタで、粒界に結晶相を介在させず、基本的に酸化亜鉛単結晶同志を接合して単一粒界素子を得たものが報告されている(非特許文献 4 , 5)。非特許文献 4 では、ある程度の機械的強度は実現されているが、粒界層を介在させない場合、バリスタ素子としての性能に劣っており、バリスタ特性の性能の指標である α 値において 1 0 にも満たない特性が得られている。非特許文献 5 においても、粒界層を介在させていないため、良好なバリスタ特性は実現されていない。しかし、非特許文献 4 においては、有用な示唆が成されており、マンガンとコバルトを固溶させた酸化亜鉛単結晶を接合することによって、非線形な電流電圧特性が実現されていない。

[0010]

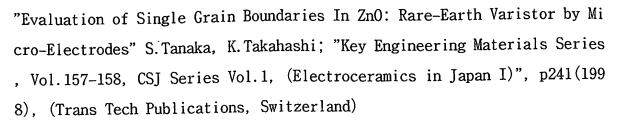
【特許文献1】

特開平10-270214号公報

【非特許文献1】

M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys 10 736-746(1971).

【非特許文献2】



【非特許文献3】

"MODEL EXPERIMENTS DESCRIBING THE MICROCONTACT OF ZNO VARISTORS", SCHWIN G U, HOFFMANN B, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 57 (12): 5372-5379 1985

【非特許文献4】

"Synthesis of ZnO bicrystals doped with Co or Mn and their electrical properties Ohashi N, Terada Y, Ohgaki T, Tanaka S, Tsurumi T, Fukunaga O, Haned a H, Tanaka J, JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS, 38 (9A): 5028-5032 SEP 1999

【非特許文献5】

"Current-voltage characteristics across [0001] twist boundaries in zinc oxide bicrystals" Sato Y, Oba F, Yamamoto T, Ikuhara Y, Sakuma T, JOURNA L OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 85 (8): 2142-2144 AUG 2002

[0011]

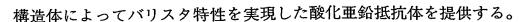
【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、単一粒界バリスタ素子、すなわち、酸化亜鉛単結晶同志を接合して得られる人工粒界を利用したバリスタ特性を示す酸化亜鉛抵抗体を得ることである。これに際して、酸化亜鉛バリスタの性能指標であるα値が一般的に製造されている多結晶のバリスタ素子と同様の20程度あるいは、それ以上の値を少なくとも実現し、かつ、接合して得られた人工粒界の接合強度が強く、使用中に接合がはがれることの無いバリスタ素子の構造を決定し、これを製造することである。

[0012]

【課題を解決するための手段】

本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛単結晶とその間に介在するビスマス・硼素を主成分とする酸化物界面層を形成するガラスを含む



[0013]

本発明は、酸化亜鉛焼結体において実現されてきた酸化亜鉛バリスタ特性を単結晶と酸化物界面層を形成するガラス層との積層によって実現するための構造と製造法を提供するものであり、これまでの多結晶体からなるバリスタと異なり、単結晶の接合という技術を応用することにより、より抵抗体の制御性を高めることを可能にし、設計した機能を有するバリスタを得ることができる。

[0014]

本発明がもたらす酸化亜鉛抵抗体は、避雷針に代表される高電圧応用のバリスタとは異なり、特に、低電圧バリスタとして応用することが可能であり、電子部品に対する低電圧ノイズの除去に活用可能である。

[0015]

本発明の課題の解決には、以下に示すいくつかの技術を利用する。

A. コバルトとマンガンを含む酸化亜鉛単結晶の利用

酸化亜鉛単結晶に対してコバルト及びマンガンを固溶させた状態で当該単結晶 同志を接合した接合体を形成することによって、酸化亜鉛単結晶を接合した抵抗 体に非線形な電流電圧特性を付与する。

[0016]

B. 酸化ビスマスを含む粒界層の存在

酸化亜鉛単結晶同志を単に接合させるのではなく、その接合界面に酸化ビスマスを含む層を介在させることによって、酸化亜鉛バリスタの非線形な電流電圧特性を顕在化させる。

$[0\ 0\ 1\ 7]$

C. 酸化ビスマスを含む粒界層の非晶質化

先に示したとおり、酸化亜鉛単結晶の接合体の粒界に介在する酸化ビスマス層が結晶化した場合、接合体の機械的強度が損なわれる可能性がある。そこで、接合体の粒界層として、酸化ビスマスを含むガラス相を利用する。このガラス相の実現に当たっては、低融点という特徴をもつ、酸化硼素を接合界面に存在する酸化ビスマスを含む層に加えることによって粒界層のガラス化を促す。



【発明の実施の形態】

本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛単結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体である。

[0019]

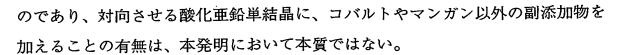
図1に、バリスタ特性と呼ばれる特性を持つ非線形抵抗体であって、かつ単結晶の接合によって、1つの粒界のみを持つ構造をもった抵抗体の構造を示す。ここで、コバルトとマンガンは、先の非特許文献4に示されるとおり、非線形性の発現に必須と考えられる元素であり、これを固溶させた酸化亜鉛単結晶1A、1Bを電極1A、1B間で対向させることで粒界を形成する。

[0020]

また、非特許文献3に示されるとおり、粒界にはビスマスを含む粒界層を析出させておくことにより高い非線形性が実現できることから、ビスマスを含む酸化物層3を界面層として配置する。しかし、ここで、この2単結晶接合による抵抗体の機械的な強度、すなわち、剥離を抑止するという目的において、酸化物層2は、酸化ビスマスと酸化硼素を含むガラス相とし、接合強度を高めることを特徴とする。

[0021]

また、ビスマス、コバルト、マンガンを添加して酸化亜鉛系の非線形抵抗体を作製する場合において、アンチモン等の副添加物を加えることによって、特性の向上がもたらされることは既知の事実である。本発明で示す酸化亜鉛抵抗体の構造には、コバルト、マンガン、ビスマス、硼素を添加物として用いるが、それ以外の副添加物を加えることを妨げるものではない。本発明は、酸化亜鉛単結晶の接合部に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相を形成することを特徴とするも



[0022]

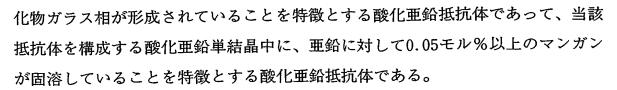
本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体であって、当該抵抗体を構成する酸化亜鉛単結晶中に、亜鉛に対して0.5モル%以上のコバルトが固溶していることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体である。

[0023]

すなわち、非線形性の発現にコバルト添加が必要である。本発明のビスマス・ 硼素を主成分として含むガラス相を界面層とする酸化亜鉛抵抗体においても、特 に、高い非線形性を実現する必要が生じた場合、対向させる酸化亜鉛単結晶には 、0.5%以上のコバルトを固溶させた酸化亜鉛単結晶が望ましい。現実の抵抗体の 製造に当たっては、使用する酸化亜鉛単結晶に元来含まれている不純物の種類、 濃度を考慮し、所望の抵抗体としての特性を実現するための最適コバルト濃度を 実験的に決定して、その最適濃度をもつ酸化亜鉛単結晶を供することが望ましい 。しかし、酸化亜鉛中のコバルトの固溶量には、限界があり、その上限は、酸化 亜鉛中のコバルトの固溶限界によって規定される。

[0024]

本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物界面層を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸



[0025]

マンガンの添加により、粒界リーク電流の低減がもたらされるため、マンガンの添加によって、非線形性の向上がもたらされる。

[0026]

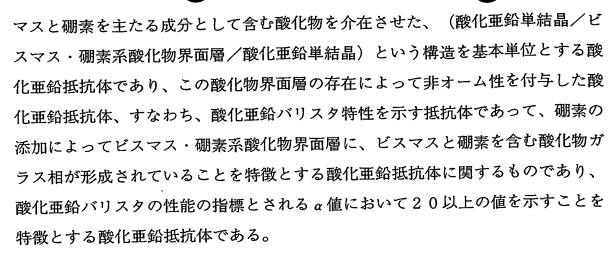
本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物界面層を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体であって、5×5ミリで厚さ0.5ミリの酸化亜鉛単結晶を対向させて接合を形成するために使用する硼素とビスマスを主たる成分として含む酸化物ガラスが、酸化物重量パーセント換算でB203が37.0~22.7wt%、Co203が3.8~1.9wt%、MnO2が5.7~1.6wt%、残りが酸化ビスマスとなる様に調製されたガラスであることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体である。

[0027]

ここでは、一般に市販されている酸化亜鉛単結晶体で典型的な寸法である0.5 ミリ厚さの酸化亜鉛単結晶を5×5ミリの寸法に切り出して酸化亜鉛抵抗体の製造に供する場合に有効である界面層の組成を示す。当該組成を利用することで、良好な接合状態と非線形性が実現可能であるが、使用する酸化亜鉛単結晶の厚さ、あるいは、接合に供する酸化亜鉛単結晶に元来固溶している元素の種類と固溶量、さらに、接合体に求められる抵抗特性等によって適切な組成を選定できる。また、接合のための処理温度や処理時間も同様に適切な条件を適宜選定できる。

[0028]

本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビス



[0029]

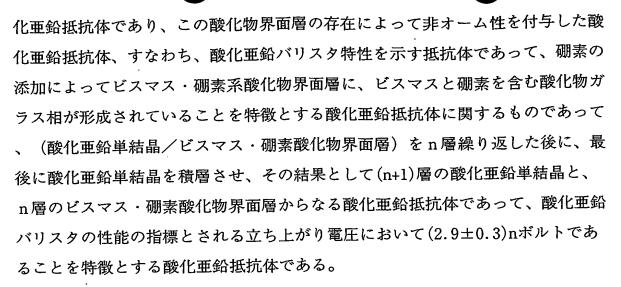
すなわち、対向する酸化亜鉛単結晶へのコバルトとマンガンの固溶、さらに、その接合体の粒界層にビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相を介在させることによって得られる酸化亜鉛抵抗体であり、特に、この構造によって、酸化亜鉛バリスタの性能の指標とされるα値において20以上の値を示すことを特徴とする酸化亜鉛抵抗体である。

[0030]

本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体に関するものであって、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)というひとつの基本構造に対して、酸化亜鉛バリスタの性能の指標とされる立ち上がり電圧において2.9±0.3ボルトであることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体である。

[0031]

本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸



[0032]

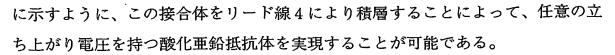
すなわち、単一の接合に対して、 2.9 ± 0.3 の立ち上がり電圧が実現され図 2 に示すように、この接合体をn層積層することによって、任意の立ち上がり電圧を持つ酸化亜鉛抵抗体を実現する。

[0033]

本発明は、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶)ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体に関するものであって、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を持つ酸化亜鉛抵抗体であって、その酸化亜鉛バリスタの性能の指標とされる立ち上がり電圧においてXボルトであることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体を n 個用意し、この n 個の抵抗体を直列に接続することによって、該直列接続体全体に於けるバリスタ特性の指標となる立ち上がり電圧が、nXボルトとなることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体接続体である。

[0034]

すなわち、単一の接合に対して、2.9±0.3の立ち上がり電圧が実現され、図3



[0035]

本発明は、ビスマスと硼素を含む酸化物を対向させた酸化亜鉛単結晶の間に配置して構成される(酸化亜鉛単結晶/ガラス相を構成する組成物/酸化亜鉛単結晶)というサンドイッチ構造に対して、ビスマスと硼素を含む該酸化物が溶融するに足る高温にて保持し急冷することで、酸化亜鉛単結晶対をガラス相を介在させて接合することによって上記請求項1~7のいずれかを特徴とする酸化亜鉛抵抗体を得るための酸化亜鉛抵抗体製造法であり、本製造法によって、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体製造法である。

[0036]

ここで、ビスマスと硼素を含む酸化物を対向させた酸化亜鉛単結晶の間に配置して構成される(酸化亜鉛単結晶/ガラス相を構成する組成物/酸化亜鉛単結晶)というサンドイッチ構造の構成方法には、複数の手段が選択可能である。図4に、この工程を示す。まず、予め所望のガラス相を形成するに適当な原料を白金るつぼ等のるつぼを用いて溶融ガラス化し、粉砕してガラスを得る方法がある。一方、所望のガラス相となるべき組成物を接合に供する酸化亜鉛単結晶上に配置し、るつぼを用いることなく、酸化亜鉛単結晶をガラス合成の皿として利用する方法である。前者の場合、得られたガラス相を接合しようとする酸化亜鉛単結晶板の間に配置して熱処理することによって接合を形成する。後者の場合、ガラス化した組成物が付着している酸化亜鉛単結晶を対向して設置して熱処理することによって、接合を形成する。



ここでは、サンドイッチ構造体を高温で熱処理してガラスを溶融して接合を形成するに際しての熱処理時間に制限を与えない。これは、ガラスが均質するに足る十分な熱処理時間を与えることを必要とするが、さらに長時間の処理を施すことにより、ガラス成分と酸化亜鉛単結晶との間の反応が誘起され、ガラス成分への酸化亜鉛の溶け出しが起こるため、現実には、予め上記の方法にてガラス粉末を作製しておき、そのガラスが溶融するに足る高温にて、3~12時間ほどの溶融時間をおき、その後に急冷することが望ましい。

[0038]

何れの工程を経た場合にあっても、先に示した酸化亜鉛抵抗体の構造を実現する必要があり、酸化亜鉛との濡れ性によってそのガラス相の組成の最適化を施すことが望ましい。例えば、ビスマスと硼素を含むガラス相を合成し、これを酸化亜鉛単結晶上でひとたび溶融し急冷固化させることによって、酸化亜鉛とガラス液滴との接合体を形成する。この接合体から当該ガラスと酸化亜鉛単結晶との接触角を見積り、この接触角が5度以下となるガラスを選択することが望ましい。

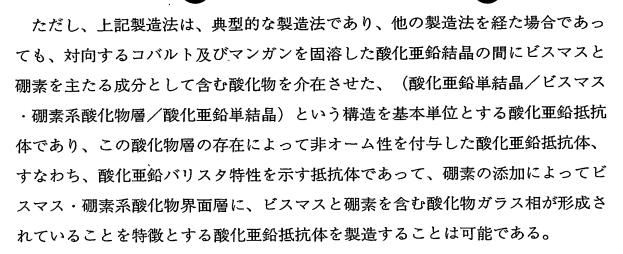
[0039]

また、上記製造法では、ガラス中にコバルト及びマンガンを加えるか否かを特定していない。接合に供する酸化亜鉛単結晶が薄板である場合、接合体の粒界層となるべきガラス成分に予めコバルト及びマンガンを添加しておき、サンドイッチ構造を高温で処理してガラスを溶融して接合を形成するに際して、同時に酸化亜鉛単結晶中にコバルト及びマンガンを拡散せしめることも可能である。

[0040]

一方、接合に供する酸化亜鉛単結晶が厚板である場合、接合のための熱処理時間の範疇では、融液から酸化亜鉛へのコバルトとマンガンの拡散が不十分となる恐れがある。そのため、酸化亜鉛単結晶の厚さにかかわらず、上記製造法を実施するに当たっては、予め、コバルトとマンガンを拡散させた酸化亜鉛単結晶を利用して、ガラス相となる成分とともにサンドイッチ構造を形成し、これを高温で処理することによって接合を形成することが望ましい。

[0041]

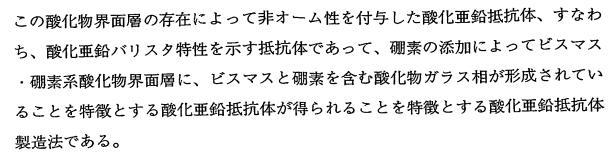


[0042]

したがって、本発明の対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体の構造はその製造方法によって限定されるものではない。

[0043]

本発明は、酸化亜鉛単結晶を酸化コバルト塊と接触させ、高温で拡散反応を誘起させることにより、酸化コバルト塊から酸化亜鉛単結晶中にコバルトを拡散させ、0.5モル%以上のコバルト濃度になるように調整された酸化亜鉛単結晶を作製し、ビスマスと硼素を含む酸化物を対向させた該コバルト添加酸化亜鉛単結晶の間に配置して構成される(酸化亜鉛単結晶/ガラス相を構成する組成物/酸化亜鉛単結晶)というサンドイッチ構造に対して、ビスマスと硼素を含む該酸化物が溶融するに足る高温にて保持し急冷することで、酸化亜鉛単結晶対をガラス相を介在させて接合することによってであり、本製造法によって、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物界面層を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、



[0044]

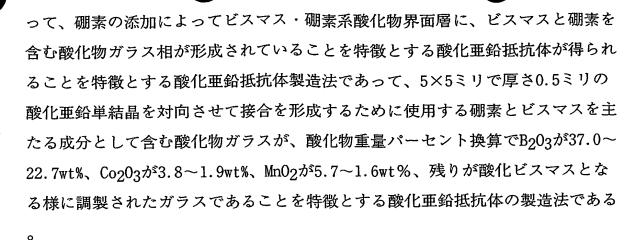
すなわち、本発明による酸化亜鉛抵抗体を製造するにあたり、特性を高めるためには、接合形成に供する酸化亜鉛単結晶中のコバルト濃度を所望の濃度に調製する必要がある。これに際し、コバルトが含まれていない市販の酸化亜鉛単結晶を利用するためには、単結晶に適当量のコバルトを導入する手段が必要である。このコバルトの導入においては、酸化亜鉛単結晶の表面構造を荒らすことなく高濃度のコバルトを導入することが望ましい。

[0045]

そのためには、酸化コバルトを主成分とする塊を用意し、コバルトを拡散させようとする酸化亜鉛単結晶と接触させ、これを高温で保持して酸化亜鉛単結晶にコバルトを導入する方法が簡便である。コバルトの導入量を非破壊で検討するためには、光吸収スペクトルの測定が簡便であり、予め検量線を作製しておくことで、光吸収スペクトルからコバルト添加量を見積もることが可能である。

[0046]

本発明は、ビスマスと硼素を含む酸化物を対向させた酸化亜鉛単結晶の間に配置して構成される(酸化亜鉛単結晶/ガラス相を構成する組成物/酸化亜鉛単結晶)というサンドイッチ構造に対して、ビスマスと硼素を含む該酸化物が溶融するに足る高温にて保持し急冷することで、酸化亜鉛単結晶対をガラス相を介在させて接合することによって酸化亜鉛抵抗体を得るための酸化亜鉛抵抗体製造法であり、本製造法によって、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物を介在させた、(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であ



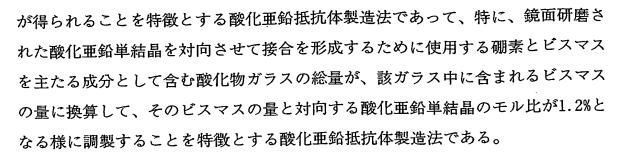
[0047]

すなわち、ガラス相に含まれるコバルト、ビスマス、マンガン、硼素の量は、 対向して接合させる酸化亜鉛単結晶の寸法、そこに予め含まれている添加物の種 類と量によってその最適値が変化する。そのため、ここに示した例は、あくまで 、5×5ミリで厚さ0.5ミリの酸化亜鉛単結晶に対して、得られた、非線形抵 抗体を製造可能な組成であり、この組成は、必ずしも、本発明による、ビスマス と硼素を含む酸化物ガラス相を界面層とした酸化亜鉛抵抗体の全てに対して適応 可能な値ではない。

[0048]

本発明は、対向させた酸化亜鉛単結晶の間にビスマスと硼素を含む酸化物を配置して構成される(酸化亜鉛単結晶/ガラス相を構成する組成物/酸化亜鉛単結晶)というサンドイッチ構造に対して、ビスマスと硼素を含む該酸化物が溶融するに足る高温にて保持し急冷することで、酸化亜鉛単結晶対をガラス相を介在させて接合することによって酸化亜鉛抵抗体を得るための酸化亜鉛抵抗体製造法であり、本製造法によって、対向するコバルト及びマンガンを固溶した酸化亜鉛単結晶の間にビスマスと硼素を主たる成分として含む酸化物界面層を介在させた、

(酸化亜鉛単結晶/ビスマス・硼素系酸化物界面層/酸化亜鉛単結晶)という構造を基本単位とする酸化亜鉛抵抗体であり、この酸化物界面層の存在によって非オーム性を付与した酸化亜鉛抵抗体、すなわち、酸化亜鉛バリスタ特性を示す抵抗体であって、硼素の添加によってビスマス・硼素系酸化物界面層に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス相が形成されていることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体



[0049]

ここでは、対向させる酸化亜鉛単結晶が鏡面研磨されたものである場合のガラス相の総量についての好ましい値を提供する。しかし、接合のためのガラス相の総量は、接合しようとする酸化亜鉛単結晶の平坦さ、すなわち、表面積によって、最適化されることが望ましく、実際の製造に当たっては、上記の推奨されるビスマス量を参照して、最適のビスマス量を決定してから製造を実施することが望ましい。

[0050]

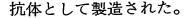
【実施例】

実施例1

酸化亜鉛単結晶を酸化コバルト焼結体に接触させ、酸素気流中、1200℃で、3時間拡散させることで、コバルト添加酸化亜鉛単結晶を製造した。この際、コバルト固溶量は光スペクトルから約1at%と推定された。次に、酸化硼素 $0.8772\,\mathrm{g}$ 、酸化ビスマス $8.8068\,\mathrm{g}$ 、酸化コバルト $0.1517\,\mathrm{g}$ 、酸化マンガン $0.16431\,\mathrm{g}$ を秤量、混合し、白金るつぼに充填して、 $900\,\mathrm{C}$ 、酸素気流中にて溶融し、その後、るつぼから溶融物を流し出し、固化させて、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラスを得た。該ガラスを、粉砕した後に先に製造したコバルト添加酸化亜鉛単結晶($5\times5\times0.5\times0.5$ ミリ)の上に振りかけ、さらにその上から酸化物亜鉛単結晶を重ね合わせてサンドイッチ構造とした。

[0051]

このサンドイッチ構造を、特に加圧することなく、酸素気流中、1000℃において、12時間加熱し、その後、室温まで、約5時間で冷却して、酸化亜鉛抵抗体を製造した。マンガンは酸化亜鉛単結晶に拡散により固溶した。こうして得られた酸化亜鉛抵抗体は、図5に示すようなα=20の電流電圧特性を示す酸化亜鉛抵



[0052]

実施例2

酸化亜鉛単結晶を酸化コバルト焼結体に接触させ、酸素気流中、1200℃で、12時間拡散させることで、コバルト添加酸化亜鉛単結晶を製造した。次に、酸化硼素0.8772g、酸化ビスマス8.8068g、酸化コバルト0.1517g、酸化マンガン0.16431gを秤量、混合し、白金るつぼに充填して、900℃、酸素気流中にて溶融し、その後、るつぼから溶融物を流し出し、固化させて、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラスを得た。該ガラスを、粉砕した後に先に製造したコバルト添加酸化亜鉛単結晶($5\times5\times0$.5ミリ)の上に振りかけ、さらにその上から酸化物亜鉛単結晶を重ね合わせてサンドイッチ構造とした。

[0053]

このサンドイッチ構造を、特に加圧することなく、酸素気流中、1000 $^{\circ}$ において、4時間加熱し、その後、室温まで、約5時間で冷却して、酸化亜鉛抵抗体を製造した。マンガンは酸化亜鉛単結晶に拡散により固溶した。こうして得られた酸化亜鉛抵抗体は、図 6 に示すような $\alpha=2$ 6 の電流電圧特性を示す酸化亜鉛抵抗体として製造された。

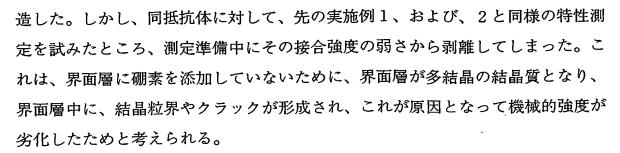
[0054]

比較例1

酸化ビスマス9.5762g、酸化コバルト0.2749g、酸化マンガン0.1489gを秤量、混合し、白金るつぼに充填して、900℃、酸素気流中にて溶融し、その後、るつぼから溶融物を流し出し、固化させて、ビスマスを含むが、硼素を含まない酸化物を得た。該酸化物は、X線回折測定をしたところ、結晶相であることが確認された。このビスマスを含む酸化物粉末を、粉砕した後に先に製造したコバルト添加酸化亜鉛単結晶($5\times5\times0.5$ ミリ)の上に振りかけ、さらにその上から酸化物亜鉛単結晶を重ね合わせてサンドイッチ構造とした。

[0055]

このサンドイッチ構造を、特に加圧することなく、酸素気流中、1000℃において、1時間加熱し、その後、室温まで、約5時間で冷却して、酸化亜鉛抵抗体を製



[0056]

比較例2

酸化硼素 $0.6018\,g$ 、酸化ビスマス $9.3982\,g$ を秤量、混合し、白金るつぼに充填して、 $900\,^\circ$ C、酸素気流中にて溶融し、その後、るつぼから溶融物を流し出し、固化させて、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラスを得た。該ガラスを、粉砕した後にコバルト拡散処理を施していない酸化亜鉛単結晶($5\times5\times0.5$ ミリ)の上に振りかけ、さらにその上から酸化亜鉛単結晶を重ね合わせてサンドイッチ構造とした。

[0057]

このサンドイッチ構造を、特に加圧することなく、酸素気流中、1000℃において、4時間加熱し、その後、室温まで、約5時間で冷却して、酸化亜鉛抵抗体を製造した。先の実施例1、および、2と同様の特性測定を試みたところ、コバルト 濃度が不足していたため、非線形な電流電圧特性は観測されず、線形な電流電圧特性が得られた。

[0058]

【発明の効果】

酸化亜鉛バリスタ抵抗体は、極めて非線形性の高い電流・電圧特性をもち、高電圧ノイズに対して、その抵抗値が減少するという特徴を利用して、異常高電圧から回路を保護するという目的において使用される。酸化亜鉛/粒界/酸化亜鉛という接合界面において、約3ボルトの立ち上がり電圧において極めて高い非線形性がもたらされるという特徴を有しており、本発明がもたらす酸化亜鉛抵抗体では、焼結体、すなわち多結晶体の酸化亜鉛バリスタ素子と異なり、(酸化亜鉛/粒界/酸化亜鉛)として規定される界面数を所望の値に設定することが可能であるため、ノイズ除去のためのバリスタ立ち上がり電圧を容易に調整可能である



例えば、15ボルト動作しており、20ボルトの異常電圧に対して動作が保証されない電気・電子回路を保護するためには、立ち上がり電圧が2.8ボルトとなる(酸化亜鉛/粒界/酸化亜鉛)を6個直列に接続することによって、2.8×6=16.8ボルト以上の異常電圧を吸収する保護回路を構成することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、本発明による、対向した酸化亜鉛単結晶の界面に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス界面相を介在させることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体の概略図である。

【図2】

図2は、本発明による、対向した酸化亜鉛単結晶の界面に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス界面相を介在させることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体を平行に 積層することによって製造される立ち上がり電圧を制御した酸化亜鉛抵抗体素子の概略図である。

【図3】

図3は、本発明による、対向した酸化亜鉛単結晶の界面に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス界面相を介在させることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体を直列に接続することによって製造される立ち上がり電圧を制御した酸化亜鉛抵抗体素子の概略図である。

【図4】

図4は、本発明による、対向した酸化亜鉛単結晶の界面に、ビスマスと硼素を含む酸化物ガラス界面相を介在させることを特徴とする酸化亜鉛抵抗体を製造するための典型的な工程図である。

【図5】

図5は、実施例1で得られた酸化亜鉛抵抗体の室温に於ける電流電圧特性を示すグラフである。



図6は、実施例2で得られた酸化亜鉛抵抗体の室温に於ける電流電圧特性を示すグラフである。

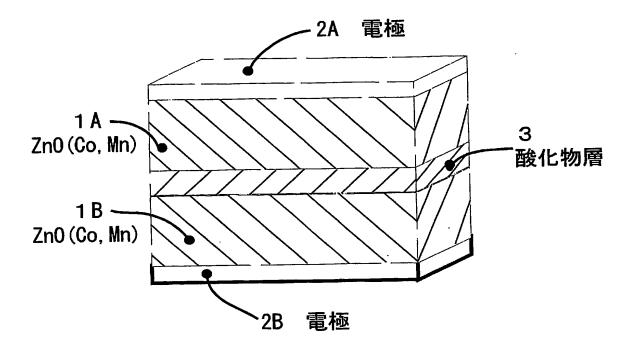
【図7】

図7は、一般的な酸化亜鉛バリスタの概略図である。

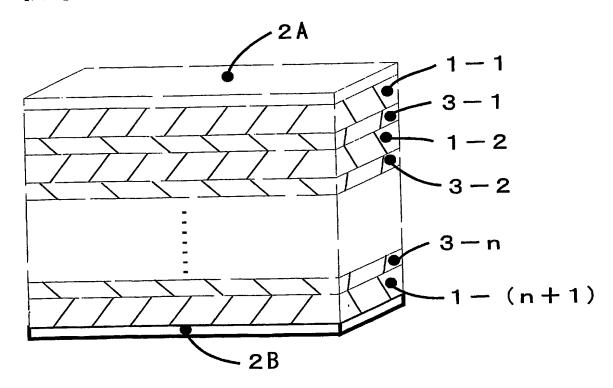
【図8】

図7は、一般的な酸化亜鉛積層バリスタの概略図である。

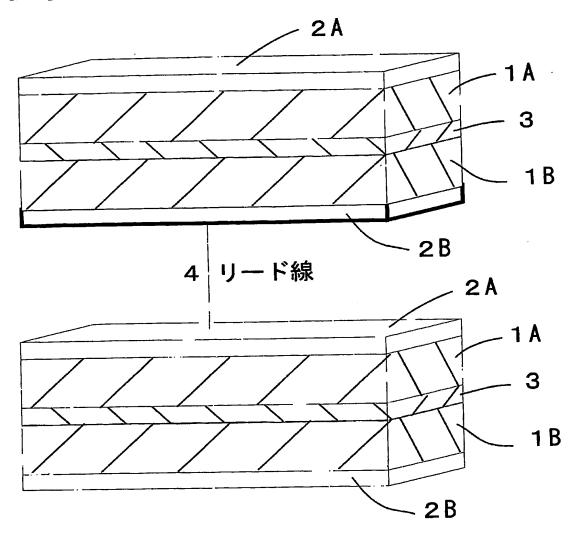
【書類名】 図面【図1】



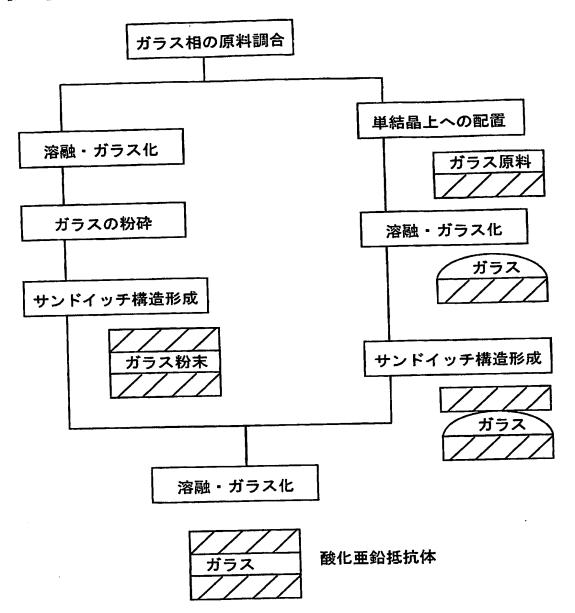
【図2】



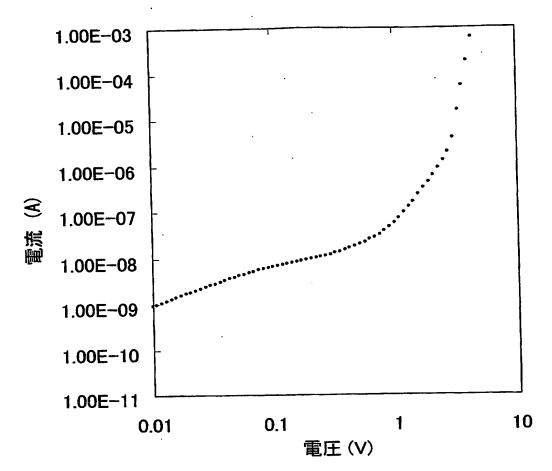


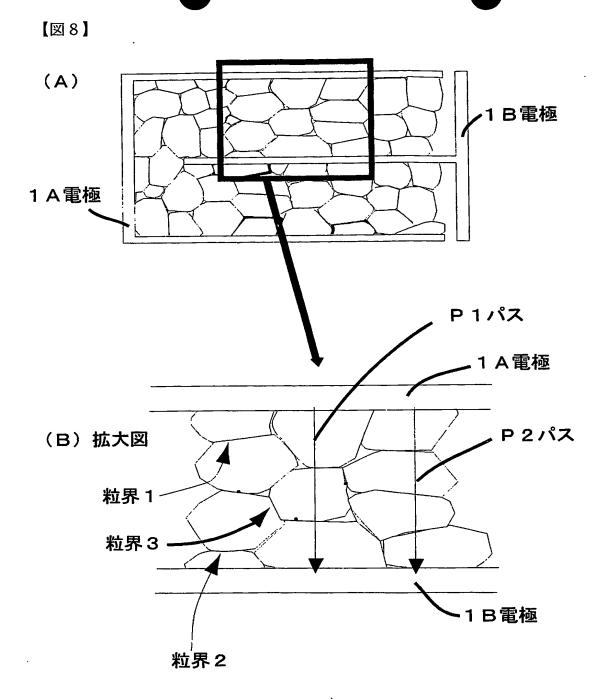


【図4】









【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 単一粒界バリスタ素子、すなわち、酸化亜鉛単結晶同志を接合して得られる人工粒界を利用したバリスタ特性を示す酸化亜鉛抵抗体を得ること。

【構成】 酸化亜鉛粒子間にビスマスと硼素を含む酸化物ガラス層を有する酸化 亜鉛抵抗体の構造とこれを製造するために必要なガラス層と抵抗体の形成法を提供する。酸化亜鉛粒子間に存在する酸化物ガラス層により、粒子間の電気的性質を変化させ、高抵抗化、さらにその抵抗値の電圧に対する非オーム性を実現する。この非オーム性は、特に、低電圧対応の非オーム素子に応用可能である。また、従来技術と異なり、粒子間にガラスを介在させることによって、素子の機械的接合強度を改善する。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[301023238]

1. 変更年月日 [変更理由] 2001年 4月 2日 新規登録

住所

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

氏 名 独立行政法人物質·材料研究機構